

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-3517

(P2002-3517A)

(43) 公開日 平成14年1月9日 (2002.1.9)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード (参考)
C 0 8 F 2/44		C 0 8 F 2/44	C 4 C 0 8 3
A 6 1 K 7/00		A 6 1 K 7/00	M 4 J 0 0 2
	7/02	7/02	N 4 J 0 1 1
	7/021	7/021	M 4 J 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-170747 (P2000-170747)  
(22) 出願日 平成12年6月7日 (2000.6.7)  
(31) 優先権主張番号 特願2000-115494 (P2000-115494)  
(32) 優先日 平成12年4月17日 (2000.4.17)  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002440  
積水化成工業株式会社  
大阪市北区西天満二丁目4番4号  
(72) 発明者 佐久間 到  
滋賀県蒲生郡蒲生町宮川248-76  
(74) 代理人 100065248  
弁理士 野河 信太郎

最終頁に続く

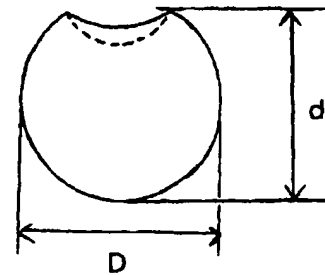
(54) 【発明の名称】 球状樹脂粒子およびその製造方法ならびに外用剤

(57) 【要約】

【課題】 集光性、特定方向の光散乱性等の光学特性および滑り性のような摩擦特性に優れ、広い分野に適用できる、高機能の樹脂粒子を提供し、また感触の優れた外用剤を提供する。

【解決手段】 粒子表面に碗状の窪みを有し、該窪み開口部における境界線を横方向としたときの側面図において、横方向の粒子径を  $D$  ( $\mu\text{m}$ )、縦方向の最大高さを  $d$  ( $\mu\text{m}$ ) としたとき、式  $[0.8 < d/D < 1.0$

(1) および  $0.1 (\mu\text{m}) \leq D \leq 500 (\mu\text{m})$  (I)] を満たすことを特徴とする球状樹脂粒子により、また、このような球状樹脂粒子を配合した外用剤により、上記の課題を解決する。



BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 粒子表面に椀状の窪みを有し、該窪み開口部における境界線を横方向としたときの側面図において、横方向の粒子径を $D(\mu\text{m})$ 、縦方向の最大高さを $d(\mu\text{m})$ としたとき、式：

$$0.8 < d/D < 1.0 \quad (\text{I})$$

$$0.1 \mu\text{m} \leq D \leq 500 \mu\text{m} \quad (\text{II})$$

を満たすことを特徴とする球状樹脂粒子。

【請求項2】 粒子表面に1つの窪みを有する請求項1に記載の球状樹脂粒子。

【請求項3】 粒子表面に複数の椀状の窪みを有し、窪みの開口部の平均直径を $E(\mu\text{m})$ としたとき、式：

$$0.01 \leq E/D \leq 0.6 \quad (\text{III})$$

$$0.1 \mu\text{m} \leq D < 100 \mu\text{m} \quad (\text{IV})$$

を満たす請求項1に記載の球状樹脂粒子。

【請求項4】 架橋剤の不存在下で、重合性ビニルモノマー100重量部と、この重合性ビニルモノマーと共重合性を有さず、25℃における粘度が3～100000cStである疎水性の液状化合物1～5重量部未滴とを混合溶解し、水系懸濁重合することを特徴とする請求項1～3のいずれか1つに記載の球状樹脂粒子の製造方法。

【請求項5】 水系懸濁重合時に難水溶性の無機化合物を分散安定剤として使用することを特徴とする請求項4に記載の製造方法。

【請求項6】 疎水性の液状化合物がポリシロキサンまたは炭化水素である請求項4または5に記載の製造方法。

【請求項7】 ポリシロキサンがジメチルポリシロキサン、メチルヒドロジェンポリシロキサンおよびメチルフェニルポリシロキサンから選択される1種以上である請求項6に記載の製造方法。

【請求項8】 炭化水素が流動パラフィン、ポリブテンおよびポリイソブチレンから選択される1種以上である請求項6に記載の製造方法。

【請求項9】 水系懸濁重合の後、疎水性の液状化合物を除去する請求項4～8のいずれか1つに記載の製造方法。

【請求項10】 蒸留または、疎水性の液状化合物は溶解するが樹脂粒子は溶解しない溶剤で洗浄することにより、疎水性の液状化合物を除去する請求項9に記載の製造方法。

【請求項11】 請求項4～10のいずれか1つに記載の製造方法により得られる球状樹脂粒子。

【請求項12】 請求項1、2、3または11に記載の球状樹脂粒子を配合することを特徴とする外用剤。

【請求項13】 外用剤がメーキャップ化粧料である請求項12に記載の外用剤。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、LCDスペーサー・銀塩フィルム用表面改質剤・磁気テープ用フィルム改質剤・感熱紙走行安定剤等の電子工業分野、インク・接着剤分野、抗原抗体反応検査用粒子等の医療分野、滑り剤・体質顔料等の化粧品分野、低収縮化剤・紙・歯科材料・樹脂改質剤等の一般工業分野の用途に適した、椀状の窪みを有する球状樹脂粒子およびその製造方法ならびにこの球状樹脂粒子を配合してなる外用剤に関する。

【0002】

10 【従来の技術】プラスチックの力学的性質を向上させたり、現像剤の荷電性を変化させたりしないで、そのクリーニング特性を向上させたり、塗料の艶消し性、隠蔽性を向上させたり、化粧品の滑り性を向上させたりする等、多様な目的で様々な樹脂粒子が使用されている。このような樹脂粒子は、粉碎法や乳化重合法、懸濁重合法、シード重合法、分散重合法等によって製造されるため、通常、不定形な樹脂粒子や球状の樹脂粒子しか得られず、さらなる機能化が求められているような用途には十分に満足できるものではなかった。

20 【0003】そこで、多孔質樹脂粒子や粒子表面に歪な窪みを有する樹脂粒子、椀状の窪みを有する複合体樹脂粒子、粒子中に添加剤を多量に含有する椀状の窪みを有する複合体樹脂粒子等が提案されているが、いずれも、粒子が多孔質であったり（特開平10-7704号公報）、樹脂粒子が複合体であったり（特開平5-88409号公報）、窪みの形状が歪であったりすることから（特開平11-140139号公報）、その用途も限られ、さらにはその機能も十分に満足できるものではなかった。

30 【0004】粒子を含有する外用剤として、ファンデーション、白粉、ほほ紅、アイシャドー等のメーキャップ化粧品、ボディパウダー、ベビーパウダー等のボディ化粧品、プレシェーブローション、ボディローション等のローション類が用いられている。これら外用剤においては、肌上での伸びの向上、感触向上、感隠し効果等の機能を付与するため、粒子として、ナイロン粒子、ポリメタクリル酸メチル粒子、架橋ポリスチレン粒子、シリコーン粒子、ウレタン粒子、ポリエチレン粒子等の球状樹脂粒子あるいはシリカ粒子、チタニア粒子等の球状無機粒子が配合されている。

40 【0005】しかしながら、これらの粒子をそのまま配合すると、滑り性は向上するものの、粒子の特性が配合した外用剤にそのまま影響し、外用剤の感触を悪化させる場合があり、配合剤の処方に種々の制約があった。そこで、外用剤の感触を向上させるため、粒子をあらかじめ表面処理した後、外用剤に配合することが行われている。しかしながら、このような粒子であっても外用剤の感触を十分に改善することはできなかった。

【0006】

50 【発明が解決しようとする課題】本発明は、より高機能

で、様々な使用目的により適した樹脂粒子およびその製造方法を提供すること、ならびに感触に優れた外用剤を提供することを課題とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前記のような課題を解決すべく鋭意研究した結果、架橋剤の不存在下で、重合性ビニルモノマー100重量部と、この重合性ビニルモノマーと共重合性を有さず、25℃における粘度が3~1000000cStである疎水性の液状化合物1~5重量部未滴とを混合溶解し、次いで水系懸濁重合することにより、粒子表面に滑らかな椀状の窪みを有する球状樹脂粒子が得られ、この樹脂粒子が前記のような目的に適用することを見出し、また、この樹脂粒子を配合した外用剤は、滑らかで、きしみ感のない感触を有し、しかも均質性に優れることを見出し、本発明を完成した。

【0008】かくして、本発明によれば、粒子表面に椀状の窪みを有し、該窪み開口部における境界線を横方向としたときの側面図において、横方向の粒子径をD(μm)、縦方向の最大高さをd(μm)としたとき、式：  
 $0.8 < d/D < 1.0$  (I)  
 $0.1 \mu m \leq D \leq 500 \mu m$  (II)  
 を満たすことを特徴とする球状樹脂粒子およびその製造方法ならびにこの球状樹脂粒子を配合してなる外用剤が提供される。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の球状樹脂粒子は、粒子表面に椀状の窪みを有し、該窪み開口部における境界線を横方向としたときの側面図において、横方向の粒子径をD(μm)としたとき、式：  
 $0.1 \mu m \leq D \leq 500 \mu m$  (II)  
 を満たすことから、従来の粒子表面に微細な細孔を有する多孔質粒子や、歪な形状の窪みを有する球状樹脂粒子、樹脂と樹脂との複合体や粒子中に添加剤を多量に含有する椀状の窪みを有する複合体樹脂粒子では見られない、特異な光学的性質、例えば光反射性、集光性等、特定方向への光散乱性の光学特性や優れた滑り性のような摩擦特性を有している。さらに、おしろい、ファンデーション、口紅等の外用剤に配合する球状樹脂粒子は、式：

$$1.0 \mu m \leq D \leq 100 \mu m \quad (II')$$

を満たすものが好ましく、スクラブ化粧品のような外用剤に配合する球状樹脂粒子は、式：

$$100 \mu m < D \leq 400 \mu m \quad (II'')$$

を満たすものが好ましい。

【0010】また、本発明の球状樹脂粒子は、比表面積が大きいため、表面反応性や機能性物質等の担持能力が増大している。そのため、本発明の樹脂粒子は、従来の球状粒子では予想できなかった独特の光学特性を有するばかりでなく、表面改質等による化学特性の向上や、流

動性等の物理特性の向上も期待できる。様々な用途に対して、これらの効果を十分に発揮するためには、粒子表面に椀状の窪みを有し、該窪み開口部における境界線を横方向としたときの側面図において、横方向の粒子径をD(μm)、縦方向の最大高さをd(μm)としたとき、次の式を満たす球状樹脂粒子が好ましい。

$$0.8 < d/D < 1.0 \quad (I)$$

【0011】ここでいう粒子径Dは、図1および図2に示されるように、任意の窪みについて、その窪み開口部における境界線を横方向としたときの側面図において、横方向の粒子径(最大幅)を表わす。この中でも良好な滑り性を有しつつ、光反射性、集光性、特定方向への光散乱性を粒子に付与するためには、粒子表面に1つの窪みを有するものが好ましく、さらなるこれらの特性の向上のためには、d/Dが次の式を満たすものがより好ましい。

$$0.85 \leq d/D \leq 0.95 \quad (I')$$

【0012】また、優れた滑り性、光散乱性、表面反射性、機能性物質の担持能力を粒子に付与するためには、粒子表面に複数の椀状の窪みを有し、窪みの開口部の平均直径をE(μm)としたとき、次の式を満たす球状樹脂粒子がより好ましい。

$$0.01 \leq E/D \leq 0.6 \quad (III)$$

$$0.1 \mu m \leq D < 100 \mu m \quad (IV)$$

なお、以下の説明において、E/Dを「開口比」という。

【0013】さらに、これらの特性の向上のためには、次の式を満たすものがより好ましい。

$$0.02 \leq E/D \leq 0.5 \quad (III')$$

$$2.0 \mu m \leq D \leq 70 \mu m \quad (IV')$$

窪みの数は、顕微鏡あるいは顕微鏡写真により、n個の粒子の片面を観察して、窪みが全部でm個観察されたときに、式  $(m/n) \times 2$  によって算出される。そして、 $1.0 \leq (m/n) \times 2 \leq 2.0$  であるときは、窪みの数を一個とし、 $2.0 < (m/n) \times 2$  であるときは、窪みの数が複数個であるとした。

【0014】球状樹脂粒子は、m/nが0.1より低かったり、窪みが歪であったりすると、従来の球状粒子あるいは多孔質粒子に近い性質を示し、本発明の目指す効果が得られ難くなるので好ましくない。なお、上記の粒子径Dおよび開口比(E/D)の各数値は、それぞれ電子顕微鏡または光学顕微鏡で観察して、あるいはそれらの画像解析手法により測定もしくは算出して得られるものであり、その平均値は数平均値を意味する。本発明の球状樹脂粒子は、架橋剤の不存在下で、重合性ビニルモノマー100重量部と、この重合性ビニルモノマーと共重合性を有さず、25℃における粘度が3~1000000cStである疎水性の液状化合物1~5重量部未滴とを混合溶解し、次いで水系懸濁重合することにより得られる。この方法によれば、特別な製造装置を必要とせ

ず、幅広い樹脂種のを安価で容易に製造することができる。以下、本発明の球状樹脂粒子の製造方法を詳細に説明する。

【0015】本発明で用いられる重合性ビニルモノマーとしては、後述する疎水性の液状化合物に溶解するが、該液状化合物とは重合反応あるいは架橋反応しないものであればよい。そのようなビニルモノマーとしては、例えばスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン等のスチレン系単量体；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ラウリル等のアクリル酸エステル系単量体；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸*i*-ブチル、メタクリル酸*t*-ブチル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸ヒドロフルフリル、メタクリル酸ラウリル等のメタクリル酸エステル系単量体；ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、メチルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル系単量体；酢酸ビニル、酪酸ビニル、ヒバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、ネオデカン酸ビニル等のビニルエステル系単量体；*N*-メチルアクリルアミド、*N*-エチルアクリルアミド等の*N*-アルキル置換アクリルアミド系単量体；アクリロニトリル、（メタ）アクリロニトリル等のニトリル系単量体などのように、分子中にビニル基を一個有する単官能性の疎水性ビニルモノマーあるいは、それらのハロゲン（例えば、フッ素、臭素、塩素）置換体等が挙げられる。ビニルモノマーは、これらの中から目的に応じて適宜選択され、それぞれ単独で、または2種以上を組み合わせ用いられる。

【0016】本発明で用いられる疎水性の液状化合物は、25℃における粘度が3~100000cStであり、重合性ビニルモノマーと共重合反応せず、かつビニルモノマー中に存在する官能基と架橋反応しないものであり、さらには懸濁重合反応の媒体である水と反応せず、かつ水により変質しないものが好ましい。このような疎水性の液状化合物としては、例えばパラフィン系炭化水素、オレフィン系炭化水素、脂環式炭化水素のような炭化水素類、あるいは液状ポリプロピレン、液状ポリブテン、液状ポリイソブチレン等の炭化水素系の液状ポリマー、シロキサン結合を有する液状のポリシロキサン類が挙げられ、これらの中でも、25℃における粘度が50~100000cStであるノルマルパラフィン、イソパラフィン、単環シクロパラフィン、二環シクロパラフィン、液状ポリプロピレン、液状ポリブテン、液状ポリイソブチレン、あるいは25℃における粘度が5~100000cStであるポリシロキサンが好ましい。そして、より具体的には25℃における粘度が100~

100000cStである流動パラフィン、水素添加ポリブテン、水素添加ポリイソブチレン、あるいは25℃における粘度が5~100000cStであるジメチルポリシロキサン、ジフェニルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、メチルヒドロジェンポリシロキサンがさらに好ましい。これらの疎水性の液状化合物は、それぞれ単独で、または2種以上を組合わせて用いることができる。

【0017】この発明で用いられる重合開始剤としては、通常、懸濁重合に用いられる油溶性の過酸化物系あるいはアゾ系のものが用いられ、具体的には例えば、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、過酸化オクタノイル、オルソクロロ過酸化ベンゾイル、オルソメトキシ過酸化ベンゾイル、メチルエチルケトンパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、キュメンハイドロパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイド、*t*-ブチルハイドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド等の過酸化物系重合開始剤、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）、2, 2'-アゾビス（2, 3-ジメチルブチロニトリル）、2, 2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）、2, 2'-アゾビス（2, 3, 3-トリメチルブチロニトリル）、2, 2'-アゾビス（2-イソプロピルブチロニトリル）、1, 1'-アゾビス（シクロヘキサノ-1-カルボニトリル）、2, 2'-アゾビス（4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル）、2-（カルバモイルアゾ）イソブチロニトリル、4, 4'-アゾビス（4-シアノバレリン酸）、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート等が挙げられる。これらの中でも、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）などの重合開始剤が好ましい。

【0018】本発明の球状樹脂粒子は、重合性ビニルモノマー100重量部と、疎水性の液状化合物1~5重量部未満とを混合溶解した後、これに重合開始剤を加えて水系懸濁重合反応に付すことにより製造することができる。重合開始剤は、重合性ビニルモノマー100重量部に対して、0.01~2.0重量部程度加えるのが好ましく、0.1~1.0重量部程度加えるのがさらに好ましい。本発明の水系懸濁重合では、懸濁粒子の安定化を図るために、重合性ビニルモノマー100重量部に対して、水100~1000重量部を分散媒体として使用し、分散安定剤を分散媒体に添加するのが好ましい。

【0019】分散安定剤としては、例えば水溶性有機高分子化合物、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛等のリン酸塩、ピロリン酸カルシウム、ピロリン酸マグネシウム、ピロリン酸アルミニウム、ピロリン酸亜鉛等のピロリン酸塩、炭酸

カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、コロイダルシリカ等の難水溶性無機化合物等が挙げられる。これらの中でも、第三リン酸カルシウムや複分解生成法によるピロリン酸マグネシウム、ピロリン酸カルシウム、コロイダルシリカを使用すると、本発明の樹脂粒子が安定して得られるという点で好ましい。これらの分散安定剤は、それぞれ単独で、または2種以上を組み合わせ用いられ、その添加量は、通常、重合性ビニルモノマー100重量部に対して、0.5~15重量部程度であるが、得られる球状樹脂粒子の粒子径と重合時の分散安定性を考慮して、その種類や使用量を適宜選定することができる。

【0020】また、この発明では、分散安定剤に加えて、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性イオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤等の界面活性剤を併用してもよい。アニオン性界面活性剤としては、例えばオレイン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸アンモニウム等のアルキル硫酸エステル塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルカンスルホン酸塩、ジアルキルスルホン酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等が挙げられる。

【0021】カチオン性界面活性剤としては、例えばラウリルアミンアセテート、ステアリルアミンアセテート等のアルキルアミン塩、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド等の第四級アンモニウム塩等が挙げられる。両性イオン性界面活性剤としては、例えばラウリルジメチルアミンオキサイド等が挙げられる。ノニオン性界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレン-オキシプロピレンブロックポリマー等が挙げられる。これらの界面活性剤は、それぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができ、その添加量は、通常、分散媒100重量部に対して0.001~0.1重量部程度であるが、得られる球状樹脂粒子の粒子径と重合時の分散安定性を考慮して、その種類や使用量を適宜選定することができる。

【0022】本発明における水系懸濁重合は、例えば、分散安定剤、界面活性剤を含む分散媒中に疎水性の液状化合物、重合開始剤を溶解した重合性ビニルモノマーを加え、プロペラ翼、ホモキサー、あるいは超音波分散

機などにより、モノマー滴を分散媒体中に分散させて行われる。得られる樹脂粒子の粒子径を揃えるには、マイクロフルイダイザー、ナノマイザー等の液滴相互の衝突や器壁への衝突力を利用した高圧型分散機を用いるか、MPG（マイクロポーラスガラス）多孔膜を通して重合性ビニルモノマーを分散媒体中に圧入する等の方法が好適である。次いで、重合性ビニルモノマーおよび疎水性の液状化合物等を含む混合物が球状の液滴として分散された分散媒を、加熱することにより水系懸濁重合反応が行われる。なお、重合中に、モノマー滴の浮上や重合により生成した樹脂粒子の沈降を防止する程度に、緩い攪拌を行うのが好ましい。

【0023】水系懸濁重合の反応温度は、通常、30~100℃が好ましく、40~80℃がさらに好ましい。反応時間は、通常、0.1~10時間程度である。重合反応終了後、必要に応じて、分散安定剤を塩酸等により分解したのち、樹脂粒子を吸引濾過、遠心分離、遠心濾過等の操作により分散媒体から単離する。得られた樹脂粒子の含水ケーキをさらに水洗し、乾燥して目的の樹脂粒子を得る。このようにして得られた樹脂粒子は、疎水性の液状化合物を含んでいるが、本発明の効果を妨げない疎水性の液状化合物、例えばジメチルポリシロキサンや流動パラフィンであれば、除去せずに、そのまま外用剤に配合して使用することもできる。

【0024】一方、疎水性の液状化合物を除去する場合には、得られた混合物を蒸留するか、あるいは液状化合物は溶解するが、樹脂は溶解しない溶剤で洗浄することにより、疎水性の液状化合物を除去することができる。疎水性の液状化合物が、蒸留で除去できる流動パラフィンのような場合には、重合終了後のスラリーをそのまま加熱して、蒸留、減圧蒸留もしくは水蒸気蒸留する方法、または分散媒体から分離した樹脂粒子を水などに分散させて蒸留する方法が好ましい。

【0025】疎水性の液状化合物が、ポリシロキサン、ポリブテンのような蒸留によって除去し難い場合には、適当な溶剤で洗浄して除去するのが好ましい。そのような溶剤としては、疎水性の液状化合物の種類や樹脂粒子の種類にもよるが、一般的には、メタノール、エタノール、イソプロパノール、イソブタノール等の低級アルコール類、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン等の低級炭化水素類、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル等のエーテル類等が使用される。

【0026】このような操作を適宜繰り返すことにより、精製された樹脂粒子が得られる。本発明の樹脂粒子の粒子径は、重合性ビニルモノマーと水との混合条件、分散安定剤等の添加量、攪拌条件または分散条件などにより適宜調整できる。得られる樹脂粒子の形状は、疎水性の液状化合物の種類、量などを調節することにより制御できる。

【0027】本発明における球状樹脂粒子における窪み

の数は、球状粒子の大きさによって左右され、粒子径が小さいほど、1つになりやすく、逆に粒子径が大きいほど、複数になりやすい。例えば、粒子径が10 $\mu$ m以下では、1つの窪みを有する粒子が得られやすく、50 $\mu$ mを超えると複数の窪みを有する粒子が得られやすい。上記のようにして得られる球状樹脂粒子を外用剤に配合することにより、本発明の外用剤が得られる。

【0028】本発明における外用剤としては、例えば外用医薬品や化粧品等が挙げられ、外用医薬品としては、皮膚に適用するものであれば特に限定されないが、具体的には、クリーム、軟膏剤、乳剤等が挙げられる。また、化粧品としては、例えば石鹸、ボディシャンプー、洗顔クリーム、スクラブ洗顔料、歯磨き等の洗浄用化粧品；おしろい類、ファンデーション、口紅、リップクリーム、頬紅、眉目化粧品、マニキュア等のメーキャップ化粧品；プレシェーブローション、ボディローション等のローション剤；ボディーパウダー、ベビーパウダー等のボディー外用剤；化粧水、クリーム、乳液、パック類、洗髪用化粧品、染毛料、整髪料、芳香性化粧品、浴用剤、制汗剤、日焼け止め製品、サンタン製品、ひげ剃り用クリーム等が挙げられる。

【0029】外用剤中の球状樹脂粒子の配合割合は、特に限定されず、外用剤の種類により適宜調節されるが、通常、0.5～80重量%程度が好ましく、2～30重量%程度がさらに好ましい。球状樹脂粒子の配合割合が0.5重量%よりも少ない場合は、その効果が明確に認められず、逆に80重量%よりも多い場合は、さらに配合量を増加しても、それに見合った効果の増進が認められないため好ましくない。なお、球状樹脂粒子は、油剤、シリコン化合物およびフッ素化合物等の表面処理剤や有機粉体、無機粉体等で予め処理してもよい。

【0030】油剤としては、通常外用剤に使用されているものであればいずれでもよく、例えば流動パラフィン、スクワラン、ワセリン、パラフィンワックス等の炭化水素油、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、ベヘニン酸、ウンデシレン酸、オキシステアリン酸、リノール酸、ラノリン脂肪酸、合成脂肪酸等の高級脂肪酸、トリオクタン酸グリセリル、ジカプリン酸プロピレングリコール、2エチルヘキサン酸セチル、ステアリン酸イソセチル等のエステル油、ミツロウ、鯨ロウ、ラノリン、カルナウバロウ、キャンデリラロウ等のロウ類、アマニ油、綿実油、ヒマシ油、卵黄油、ヤシ油等の油脂類、ステアリン酸亜鉛、ラウリン酸亜鉛等の金属石鹸、セチルアルコールステアリンアルコール、オレイルアルコール等の高級アルコール等が挙げられる。

【0031】球状樹脂粒子を油剤で処理する方法は特に限定されないが、例えば、球状樹脂粒子に上記のような油剤を添加し、ミキサー等で攪拌することにより油剤をコーティングする乾式法や、油剤をエタノール、プロパ

ノール、酢酸エチル、ヘキサン等の適当な溶媒に加熱溶解し、それに粒子を加えて混合攪拌した後、溶媒を減圧除去または加熱除去することにより、油剤をコーティングする湿式法等を利用することができる。

【0032】シリコン化合物としては、通常外用剤に使用されるものであればいずれでもよく、例えばジメチルポリシロキサン、メチルヒドロジェンポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、アクリル-シリコン系グラフト重合体、有機シリコン樹脂部分架橋型オルガノポリシロキサン重合体等が挙げられる。粒子をシリコン化合物で処理する方法は特に限定されないが、例えば、上記の乾式法や湿式法を利用できる。また、必要に応じて焼き付け処理を行ったり、反応性を有するシリコン化合物の場合は反応触媒等を適宜添加してもよい。

【0033】フッ素化合物は、通常外用剤に配合されるものであればいずれでもよく、例えばパーフルオロアルキル基含有エステル、パーフルオロアルキルシラン、パーフルオロポリエーテル、パーフルオロ基を有する重合体等が挙げられる。粒子をフッ素化合物で処理する方法も特に限定されないが、例えば、前記の乾式法や湿式法を利用できる。また、必要に応じて焼き付け処理を行ったり、反応性を有するシリコン化合物の場合は反応触媒等を適宜添加してもよい。

【0034】有機粉体としては、例えばアラビアゴム、トラガントガム、グアーガム、ローカストビーンガム、カラヤガム、アイリスモス、クインシード、ゼラチン、セラック、ロジン、カゼイン等の天然高分子化合物、カルボキシメチルセルロースナトリウム、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、アルギン酸ナトリウム、エステルガム、ニトロセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、結晶セルロース等の半合成高分子化合物、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸ナトリウム、カルボキシビニルポリマー、ポリビニルメチルエーテル、ポリアミド樹脂、シリコン油、ナイロン粒子、ポリメタクリル酸メチル粒子、架橋ポリスチレン粒子、シリコン粒子、ウレタン粒子、ポリエチレン粒子、フッ素粒子等の樹脂粒子が挙げられる。

【0035】無機粉体としては、例えば酸化鉄、群青、コンジョウ、酸化クロム、水酸化クロム、カーボンブラック、マンガバイオレット、酸化チタン、酸化亜鉛、タルク、カオリン、マイカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、雲母、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸バリウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、シリカ、ゼオライト、硫酸バリウム、焼成硫酸カルシウム（焼セッコウ）、リン酸カルシウム、ヒドロキシアパタイト、セラミックパウダー等が挙げられる。

【0036】また、これら有機粉体や無機粉体は、予め表面処理を行ったものでもよい。表面処理方法として

は、前記のような、公知の表面処理技術を利用できる。また、本発明の効果を損なわない範囲であれば、外用剤に一般に用いられている通常の添加剤をその目的に応じて適宜配合してもよい。そのような成分としては、例えば、水、低級アルコール、油脂およびロウ類、炭化水素類、高級脂肪酸、高級アルコール、ステロール、脂肪酸エステル、金属石鹸、保湿剤、界面活性剤、高分子化合物、色材原料、香料、防腐・殺菌剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、その他の特殊配合成分などが挙げられる。

【0037】油脂およびロウ類としては、アボガド油、アーモンド油、オリーブ油、カカオ脂、牛脂、ゴマ脂、小麦胚芽油、サフラワー油、シアバター、タートル油、椿油、バーシック油、ひまし油、ブドウ油、マカダミアナッツ油、ミンク油、卵黄油、モクロー、ヤシ油、ローズヒップ油、硬化油、シリコン油、オレングラフイー油、カルナバロウ、キャンデリラロウ、鯨ロウ、ホホバ油、モンタンロウ、ミツロウ、ラノリン等が挙げられる。

【0038】炭化水素類としては、流動パラフィン、ワセリン、パラフィン、セレシン、マイクロクリスタリンワックス、スクワラン等が挙げられる。高級脂肪酸としては、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、ペヘニン酸、ウンデシレン酸、オキステアリン酸、リノール酸、ラノリン脂肪酸、合成脂肪酸が挙げられる。高級アルコールとしては、ラウリルアルコール、セチルアルコール、セトステアリルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、ペヘニルアルコール、ラノリンアルコール、水素添加ラノリンアルコール、ヘキシルデカノール、オクチルデカノール、イソステアリルアルコール、ホホバアルコール、デシルテトラデカノール等が挙げられる。

【0039】ステロールとしてはコレステロール、ジヒドロコレステロール、フィトコレステロール等が挙げられる。脂肪酸エステルとしては、リノール酸エチル、ミリスチン酸イソプロピル、ラノリン脂肪酸イソプロピル、ラウリン酸ヘキシル、ミリスチン酸ミリスチル、ミリスチン酸セチル、ミリスチン酸オクチルドデシル、オレイン酸デシル、オレイン酸オクチルドデシル、ジメチルオクタナ酸ヘキシルデシル、イソオクタナ酸セチル、パルミチン酸デシル、トリミリスチン酸グリセリン、トリ(カプリル・カプリン酸)グリセリン、ジオレイン酸プロピレングリコール、トリイソステアリン酸グリセリン、トリイソオクタナ酸グリセリン、乳酸セチル、乳酸ミリスチル、リンゴ酸ジイソステアリン、イソステアリン酸コレステリル、12-ヒドロキシステアリン酸コレステリル等の環状アルコール脂肪酸エステル等が挙げられる。

【0040】金属石鹸としては、ラウリン酸亜鉛、ミリスチン酸亜鉛、ミリスチン酸マグネシウム、パルミチン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウ

ム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ウンデシレン酸亜鉛等が挙げられる。保湿剤としては、グリセリン、プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、ポリエチレングリコール、d1-ピロリドンカルボン酸ナトリウム、乳酸ナトリウム、ソルビトール、ヒアルロン酸ナトリウム、ポリグリセリン、キシリット、マルチトール等が挙げられる。

【0041】界面活性剤としては、高級脂肪酸石鹸、高級アルコール硫酸エステル、N-アシルグルタミン酸塩、リン酸エステル塩等のアニオン性界面活性剤、アミン塩、第4級アンモニウム塩等のカチオン性界面活性剤、ベタイン型、アミノ酸型、イミダゾリン型、レシチン等の両性界面活性剤、脂肪酸モノグリセリド、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、蔗糖脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、酸化エチレン縮合物等の非イオン性界面活性剤が挙げられる。

【0042】高分子化合物としては、アラビアゴム、トラガントガム、グアーガム、ローカストビーンガム、カラヤガム、アイリスモス、クインシード、ゼラチン、セラック、ロジン、カゼイン等の天然高分子化合物、カルボキシメチルセルロースナトリウム、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、アルギン酸ナトリウム、エステルガム、ニトロセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、結晶セルロース等の半合成高分子化合物、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸ナトリウム、カルボキシビニルポリマー、ポリビニルメチルエーテル、ポリアミド樹脂、シリコン油、ナイロン粒子、ポリメタクリル酸メチル粒子、架橋ポリスチレン粒子、シリコン粒子、ウレタン粒子、ポリエチレン粒子、シリカ粒子等の樹脂粒子等の合成高分子化合物が挙げられる。

【0043】色材原料としては、酸化鉄、群青、コンジョウ、酸化クロム、水酸化クロム、カーボンブラック、マンガバイオレット、酸化チタン、酸化亜鉛、タルク、カオリン、マイカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、雲母、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸バリウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、シリカ、ゼオライト、硫酸バリウム、焼成硫酸カルシウム(焼セッコウ)、リン酸カルシウム、ヒドロキシアパタイト、セラミックパウダー等の無機顔料、アゾ系、ニトロ系、ニトロソ系、キサンテン系、キノリン系、アントラキノリン系、インジゴ系、トリフェニルメタン系、フタロシアニン系、ピレン系等のタール色素が挙げられる。なお、これら高分子化合物の粉体原料や色材原料などの粉体原料は、予め表面処理を行ったものも使用することができる。

【0044】表面処理の方法としては、公知の表面処理技術が利用でき、例えば、炭化水素油、エステル油、ラノリン等による油剤処理、ジメチルポリシロキサン、メ

チルハイドロジェンポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン等によるシリコン処理、パーフルオロアルキル基含有エステル、パーフルオロアルキルシラン、パーフルオロポリエーテルおよびパーフルオロアルキル基を有する重合体等によるフッ素化合物処理、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等によるシランカップリング剤処理、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリス（ジオクチルバイロホスフェート）チタネート等によるチタンカップリング剤処理、金属石鹸処理、アシルグルタミン酸等によるアミノ酸処理、水添卵黄レシチン等によるレシチン処理、コーラーゲン処理、ポリエチレン処理、保湿性処理、無機化合物処理、メカノケミカル処理等の処理方法が挙げられる。

【0045】香料としては、例えばアニスアルデヒド、ベンジルアセテート、グラニオール等が挙げられる。防腐・殺菌剤としては、メチルパラベン、エチルパラベン、プロピルパラベン、ベンザルコニウム、ベンゼトニウム等が挙げられる。酸化防止剤としては、ジブチルヒドロキシトルエン、ブチルヒドロキシアニソール、没食子酸プロピル、トコフェロール等が挙げられる。

【0046】紫外線吸収剤としては、微粒子酸化チタン、微粒子酸化亜鉛、微粒子酸化セリウム、微粒子酸化鉄、微粒子酸化ジルコニウム等の無機系吸収剤、安息香酸系、パラアミノ安息香酸系、アントラニリック酸系、サルチル酸系、桂皮酸系、ベンゾフェノン系、ジベンゾイルメタン系等の有機系吸収剤が挙げられる。特殊配合成分としては、例えばエストラジオール、エストロン、エチニルエストラジオール、コルチゾン、ヒドロコルチゾン、プレドニゾン等のホルモン類、ビタミンA、ビタミンB、ビタミンC、ビタミンE等のビタミン類、クエン酸、酒石酸、乳酸、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム・カリウム、アラントインクロルヒドロキシアルミニウム、パラフェノールスルホン酸亜鉛、硫酸亜鉛等の皮膚収斂材剤、カンタリスチンキ、トウガラシチンキ、ショウキョウチンキ、センブリエキス、ニンニクエキス、ヒノキチオール、塩化カルプロニウム、ペンタデカン酸グリセリド、ビタミンE、エストロゲン、感光素等の発毛促進剤、リン酸-L-アスコルビン酸マグネシウム、コウジ酸等の美白剤等が挙げられる。

【0047】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 実施例1

水200g対し、複分解法でピロリン酸マグネシウム20gを生成させた分散媒を500mlセパラブルフラスコに入れ、これにラウリル硫酸ナトリウム0.25gを溶解した。これとは別に、メチルメタクリレート（MMA）98g、ジメチルポリシロキサン〔粘度1000c

St（25℃）〕2gおよび2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）0.3gを均一に混合溶解してなるモノマー組成物を、上記の分散媒に加えた。この混合物をホモキサー（IKA社製 ULTRA TURRAX T-25）にて10000rpmで約10秒間微分散した。フラスコに攪拌翼、温度計および冷却器を取り付け、60℃の水浴中に設置した。フラスコ内を窒素ガスで十分に置換した後、攪拌速度200rpmで10時間加熱を継続し、重合反応を行った。

【0048】重合反応が終了したことを確認した後、反応液を冷却し、スラリーのpHが2程度になるまで塩酸を添加して分散剤を分解した。濾紙を用いたブフナー漏斗で粒子を吸引濾過し、1.2リットルのイオン交換水で洗浄して分散剤を除去した。吸引濾過後の脱水ケーキを乾燥した後、シクロヘキサンに分散させ、吸引濾過することを数回繰り返して、目的の樹脂粒子を得、電子顕微鏡でその形状を観察し、写真撮影した。この樹脂粒子は、電子顕微鏡写真（図3）に示されるように、滑らかな楕状の窪みを1つ有する球状の樹脂粒子であった。写真の中から粒子50個を任意に選び、粒子の直径を測定して、数平均の中心粒子径を算出した。さらに、中心粒子径の上下30%の範囲に属する粒子20個について、窪みの数（計算値）、粒子径D（μm）、d/Dを測定し、それらの平均値を算出して、次の結果を得た。

窪みの数：1.3

D=8.4

d/D=0.89

【0049】実施例2

ホモキサーの回転数を20000rpmに変更した以外は、実施例1と同様にして樹脂粒子を得た。この樹脂粒子は、滑らかな楕状の窪みを1つ有する球状のものであり、その窪みの数（計算値）、Dおよびd/Dの平均値はそれぞれ次の通りであった。

窪みの数：1.8

D=2.5

d/D=0.82

実施例3

ジメチルポリシロキサンを、25℃における粘度が100万cStのジメチルポリシロキサンに代えた以外は、実施例1と同様にして樹脂粒子を得た。この樹脂粒子は、滑らかな楕状の窪みを1つ有する球状のものであり、その窪みの数（計算値）、Dおよびd/Dの平均値はそれぞれ次の通りであった。

窪みの数：1.3

D=26.3

d/D=0.92

【0050】実施例4

ピロリン酸マグネシウムが分散した分散液200gを第三リン酸カルシウム10%分散液100gと脱イオン水100gとからなる分散液に代えた以外は、実施例1と



同様に樹脂粒子を得た。この樹脂粒子は、滑らかな椀状の窪みを1つ有する球状のものであり、その窪みの数(計算値)、Dおよび $d/D$ の平均値はそれぞれ次の通りであった。

窪みの数: 1.6

$D = 6.6$

$d/D = 0.85$

【0051】実施例5

メチルメタクリレートに代えた以外は、実施例1と同様に樹脂粒子を得た。この樹脂粒子は、滑らかな椀状の窪みを1つ有する球状のものであり、その窪みの数(計算値)、Dおよび $d/D$ の平均値はそれぞれ次の通りであった。

窪みの数: 1.5

$D = 20.3$

$d/D = 0.92$

実施例6

ホモキサーの回転数を1000rpmに変えた以外は、実施例1と同様に樹脂粒子を得た。この樹脂粒子は、電子顕微鏡写真(図4)に示されるように、複数の滑らかな椀状の窪みを有する球状のものであり、窪みの数、粒子径D( $\mu\text{m}$ )、 $d/D$ および開口比の平均値はそれぞれ次の通りであった。

窪みの数: 290

$D = 65.3$

$d/D = 0.99$

開口比: 0.07

【0052】実施例7

ジメチルポリシロキサンを25℃における粘度が10cStのジメチルポリシロキサンに代えた以外は、実施例1と同様に樹脂粒子を得た。この樹脂粒子は、複数の滑らかな椀状の窪みを有する球状のものであり、その窪みの数(計算値)、D、 $d/D$ および開口比の平均値はそれぞれ次の通りであった。

窪みの数: 2.4

$D = 13.2$

$d/D = 0.92$

開口比: 0.49

【0053】実施例8

ジメチルポリシロキサンを25℃における粘度が130cStの流動パラフィンに代え、シクロヘキサンでジメチルポリシロキサンを除去する代わりに、重合終了後、蒸留操作により流動パラフィンを除去した以外は、実施例1と同様に樹脂粒子を得た。この樹脂粒子は、複数の滑らかな椀状の窪みを有する球状のものであり、その窪みの数(計算値)、D、 $d/D$ および開口比の平均値はそれぞれ次の通りであった。

窪みの数: 5.2

$D = 14.9$

$d/D = 0.93$

開口比: 0.29

【0054】比較例1

ジメチルポリシロキサンを粘度0.65cSt(25℃)のジメチルポリシロキサンに代えた以外は、実施例1と同様に樹脂粒子を得た。この樹脂粒子は、平均粒子径が7.2 $\mu\text{m}$ であり、窪みがなく、球状であった。

比較例2

MMAの量を99.9gに代え、ジメチルポリシロキサンの量を0.1gに変えた以外は、実施例1と同様に樹脂粒子を得た。この樹脂粒子は、平均粒子径が7.0 $\mu\text{m}$ であり、窪みがなく、球状であった。

比較例3

メチルメタクリレート98gを、スチレン90gおよびジビニルベンゼン[新日鉄化学(株)製、商品名: DV B-810]8gに代えた以外は、実施例8と同様に樹脂粒子を得た。この樹脂粒子は、平均粒子径が12.9 $\mu\text{m}$ であり、窪みがなく、球状であった。

【0055】実施例9

〔外用剤(パウダーファンデーション)の製造〕  
(粉体部)

樹脂粒子(実施例1)	10
マイカ	22
タルク	40
酸化チタン	10
赤色酸化鉄	0.6
黄色酸化鉄	1
黒色酸化鉄	0.1
(オイル部)	

2-エチルヘキサン酸セチル	15
ソルビタンセスキオレート	1
防腐剤	0.2
香料	0.1

粉体部をヘンシェルミキサーで混合し、これにオイル部を混合溶解したものを加えて均一に混合した。さらに香料を加えて混合した後、粉碎して篩に通した。これを金皿に圧縮成型してパウダーファンデーションを得た。

【0056】比較例4

水200gに対し、複分解法でピロリン酸マグネシウム20gを生成させた分散媒を500mlセパラブルフラスコに入れ、これにラウリル硫酸ナトリウム0.25gを溶解した。これとは別に、メチルメタクリレート(MMA)100gおよび2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.3gを均一に混合溶解してなるモノマー組成物を、上記の分散媒に加えた。この混合物をホモミキサー(IKA社製 ULTRA TUR RAX T-25)にて10000rpmで約10秒間微分散した。フラスコに攪拌翼、温度計および冷却器を取り付け、60℃の水浴中に設置した。フラスコ内を窒素ガスで十分に置換した後、攪拌速度200rpmで1

0時間加熱を継続し、重合反応を行った。重合反応が終了したことを確認した後、反応液を冷却し、スラリーのpHが2程度になるまで塩酸を添加して分散剤を分解した。濾紙を用いたブフナー漏斗で粒子を吸引濾過し、1.2リットルのイオン交換水で洗浄して分散剤を除去した。吸引濾過後の脱水ケーキを乾燥して樹脂粒子を得た。この樹脂粒子の平均粒子径をコールターカウンターで測定し、樹脂粒子の形状を電子顕微鏡で観察した。得られた樹脂粒子は、Dが7.7 $\mu$ mの窪みのない真球状粒子であった。実施例1で得られた樹脂粒子の代わりに、上記で得られた樹脂粒子を用いた以外は、実施例9と同様にして、パウダーファンデーションを得た。

#### 比較例5

比較例4で得られた樹脂粒子100gに対し、ジメチルポリシロキサン〔粘度10cSt(25℃)〕2gを添加し、小型ミキサーで数分間混合した後、100℃で12時間加熱処理することにより、ジメチルポリシロキサンで表面処理が施された窪みのない樹脂粒子を得た。実施例1で得られた樹脂粒子の代わりに、上記で得られた樹脂粒子を用いた以外は、実施例9と同様にして、パウダーファンデーションを得た。

#### 実施例11

##### 〔乳化型ファンデーションの製造〕

樹脂粒子(実施例1)	15.0
タルク	6.0
二酸化チタン	3.0
ステアリン酸	2.0
セチルアルコール	0.3
流動パラフィン	15.0
ポリエチレン(10モル)モノオレイン酸エステル	1.0
ソルビタントリオレイン酸エステル	1.0
プロピレングリコール	5.0
ポリエチレングリコール 4000	5.0
トリエタノールアミン	1.0
ビーガム	0.5
精製水	50.2
顔料	適量
香料	適量
防腐剤	適量

まず、樹脂粒子、タルク、二酸化チタン、顔料をニーダーで混合する(粉末部)。これとは別に、精製水にポリエチレングリコール、トリエタノールアミン、プロピレングリコール、ビーガムを加えて加熱溶解し、次いで粉末部を加え、ホモミキサーで粉末を均一に分散させ、70℃に保温する(水相)。さらに別に、上記以外の成分

#### 実施例12

##### 〔化粧乳液の製造〕

樹脂粒子(実施例1)	10.0
ステアリン酸	2.5
セチルアルコール	1.5

#### \*〔0057〕実施例10

##### 〔固形おしろいの製造〕

##### (粉体部)

樹脂粒子(実施例1)	30.0
カオリン	10.0
二酸化チタン	8.0
タルク	20.0
ステアリン酸マグネシウム	3.0

##### (オイル部)

10 流動パラフィン	5.0
イソオクタン酸セチル	3.3
ラノリン脂肪酸イソプロピル	0.5
モノイソステアリン酸ソルビタン	0.2

##### 防腐剤

適量

##### 香料

適量

粉体部をヘンシェルミキサーで混合し、これにオイル部、防腐剤を混合溶解したものを加えて均一に混合した。さらに香料を加えて混合した後、粉碎して篩いに通した。これを金皿に圧縮成型して固形おしろいを得た。

#### 〔0058〕

\*

40※分を混合し、加熱溶解して70℃に保温する(油相)。水相を油相に加え、ホモミキサーで均一に乳化・分散した後、かきまぜながら冷却してファンデーションを得た。

#### 〔0059〕

ワセリン	5.0
流動パラフィン	10.0
ポリエチレン(10モル)モノオレイン酸エステル	2.0
ポリエチレングリコール 1500	3.0
トリエタノールアミン	1.0
精製水	64.5
香料	0.5
防腐剤	適量

まず、ステアリン酸、セチルアルコール、ワセリン、流動パラフィンおよびポリエチレンモノオレイン酸エステルを加え、加熱溶解し、70℃に保温する(水相)。水相に油相を加え、予備乳化を行い、その後ホモミキサーで均一に乳化した後、かきまぜながら30℃まで冷却して化粧乳液を得た。

【0060】

## 実施例13

## 〔ボディーローションの製造〕

樹脂粒子(実施例8)	3.0
エタノール	50.0
グリチルリチン酸	0.1
香料	0.5
精製水	46.4

樹脂粒子、エタノール、グリチルリチン酸、香料、精製水をミキサーで十分に混合して、ボディーローションを得た。このようにして製造された化粧品について、パネラー10名による官能試験を行った。この試験における評価項目としては、滑らかさ、きしみ感、均質性(外観試験)を選び、各々の項目について、次のような基準で官能評価を行った。

※○……良い(きしみ感については「なし」と答えたパネラーが8人以上

△……良いと答えたパネラーが4～7人

×……良いと答えたパネラーが3人以下

以上の官能試験の結果を表1に示す。

【0061】

※ 表1

	使用した粒子	滑らか	きしみ感	均質性
実施例9	実施例9	○	○	○
比較例4	比較例4	×	×	○
比較例5	比較例5	△	△	×
実施例10	実施例10	○	○	○
実施例11	実施例11	○	○	○
実施例12	実施例12	○	○	○
実施例13	実施例8	○	○	○

【0062】このように、本発明の樹脂粒子を配合した実施例9～13の外用剤は、滑らかで、きしみ感のない感触を有し、さらに均質性にも優れたものであることが分かる。

## 【0063】

【発明の効果】本発明の球状樹脂粒子は、球状粒子の有する特性、例えば集光性等および特定方向の光散乱性の光学特性ならびに滑り性のような摩擦特性に優れ、広い分野に応用できる。この球状樹脂粒子を配合してなる本

発明の外用剤は、滑らかで、きしみ感のない感触を有し、さらに均質性にも優れている。

## 【図面の簡単な説明】

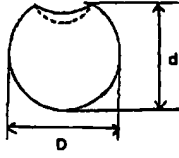
【図1】本発明の球状樹脂粒子を表わす模式図である。

【図2】本発明の球状樹脂粒子を表わす模式図である。

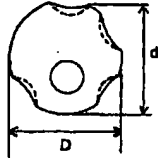
【図3】実施例1で得られた樹脂粒子の電子顕微鏡写真である。

【図4】実施例6で得られた樹脂粒子の電子顕微鏡写真である。

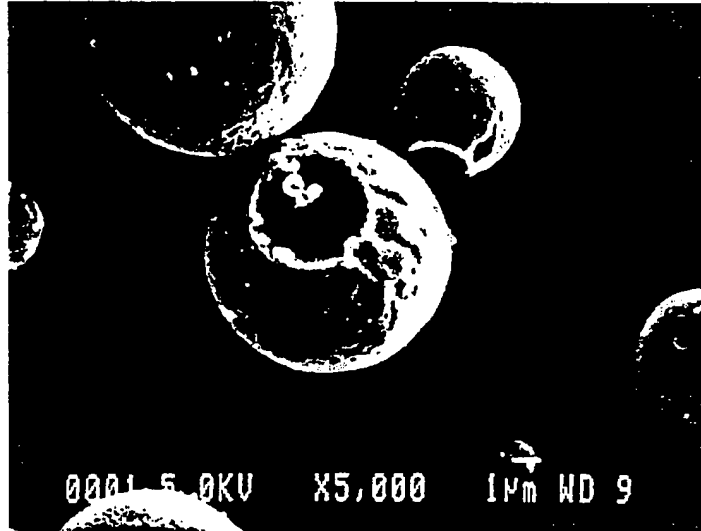
【図1】



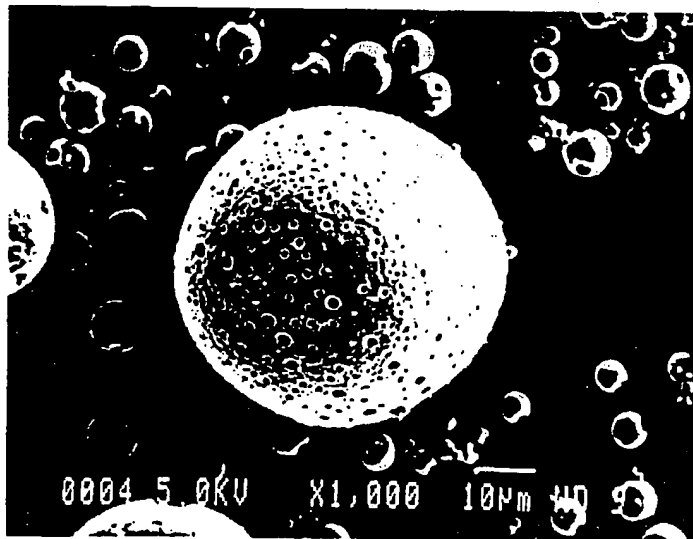
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

A61K 7/035

C08F 2/18

255/10

283/12

識別記号

F I

A61K 7/035

C08F 2/18

255/10

283/12

テマコード(参考)

C O 8 L 23/20  
23/22  
83/04  
83/05  
91/00  
101/00

C O 8 L 23/20  
23/22  
83/04  
83/05  
91/00  
101/00

F ターム(参考) 4C083 AA082 AB232 AB242 AB432  
AB442 AC012 AC022 AC072  
AC102 AC122 AC242 AC352  
AC402 AC442 AC542 AD042  
AD091 AD092 AD512 AD532  
BB26 CC04 CC05 CC11 CC12  
DD17 DD21 DD23 DD27 DD31  
EE06 EE07 FF01 FF05 FF06  
4J002 AE05Y BB12Y BB17Y BB18Y  
BC03W BC08W BE04W BF01W  
BF02W BG00 BG04W BG05W  
BG06W BG07W BG10W BG13W  
CP03X CP04X DE076 DE086  
DE236 DG046 DG056 DH046  
DH056 DJ006 DJ016 FA086  
FD206 FD317  
4J011 JA02 JA03 JA04 JA05 JA13  
JB08 JB16 JB26 PA07 PA09  
PA56 PA64 PA99 PB06 PB22  
PB24 PB38 PB40 PC02 PC07  
4J026 AA14 AB44 BA05 BA06 BA07  
BA15 BA19 BA20 BA27 BA31  
BA32 DB03 FA02 GA06

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**